


PURIFICATION OF LATEX

Patent number: JP4214706
Publication date: 1992-08-05
Inventor: ROBAATO UIRIAMU KOIRU
Applicant: ROHM & HAAS
Classification:
- international: **C08F6/16; C08F6/00;** (IPC1-7): C08C1/14; C08F6/16
- european: C08F6/16
Application number: JP19910042308 19910215
Priority number(s): US19900481022 19900216

Also published as: EP0442679 (A)**Report a data error he**

Abstract not available for JP4214706

Abstract of corresponding document: **EP0442679**

Polymer latex, which may be coagulated, can be treated with liquified gas or supercritical fluid in order to remove low molecular weight impurities.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-214706

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 6/16 | M F K | 8016-4 J | | |
| C 0 8 C 1/14 | M A B | 8016-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数21(全 8 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-42308 | (71) 出願人 | 590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMP ANY アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラ デルフィア、インディペンデンス モール ウエスト (番地なし) |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)2月15日 | (72) 発明者 | ロバート・ウィリアム・コイル アメリカ合衆国ペンシルベニア州 (18914) チャルフォント、ベルビューウエイ108 |
| (31) 優先権主張番号 | 4 8 1 0 2 2 | (74) 代理人 | 弁理士 高木 千嘉 (外2名) |
| (32) 優先日 | 1990年2月16日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (U S) | | |

(54) 【発明の名称】 ラテックスの精製

(57) 【要約】

【目的】 本発明はラテックス中の低分子量不純物の濃度を低下させ、ラテックスから精製球状粒子を容易に調製する方法に関する。

【構成】 高圧溶媒すなわち液化ガスまたは超臨界流体を使用してラテックスを処理し、低分子量不純物を除去してラテックスを精製する。生成する粒子は狭い粒度分布を持つ、実質的に球状粒子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液化ガスまたは超臨界流体から選ばれる高圧溶媒で重合体材料を処理する工程を含んでなるラテックスまたは凝固ラテックスから選ばれる重合体材料を精製する方法。

【請求項2】 高圧溶媒で処理する間じゅう重合体材料がラテックスの状態である請求項1記載の方法。

【請求項3】 高圧溶媒で処理する間じゅう重合体材料が凝固ラテックスの状態である請求項1記載の方法。

【請求項4】 高圧溶媒がラテックスを凝固させる能力を有する請求項1記載の方法。

【請求項5】 処理が、凝固重合体の球状粒子を生成するために高圧溶媒中へラテックスの小滴を分散させることによって行われる請求項1記載の方法。

【請求項6】 高圧溶媒を使用する処理において生成された球状粒子が実質的に均一でかつ狭い粒度分布のものであり、かつ球状の形態のものである、請求項5記載の方法。

【請求項7】 高圧溶媒がラテックスの分散に先立ってまたは分散の間に他の成分と混合される請求項1記載の方法。

【請求項8】 高圧溶媒が窒素、空気またはヘリウムからなる群から選ばれる気体と混合される請求項7記載の方法。

【請求項9】 高圧溶媒が炭素原子数1~4の低級アルコールと混合される請求項7記載の方法。

【請求項10】 低級アルコールがメタノール、エタノール、n-およびイソ-プロピルアルコールおよびn-、第二および第三ブタノールから選ばれる請求項9記載の方法。

【請求項11】 高圧溶媒が二酸化炭素、亜酸化窒素、エチレン、エタン、プロピレン、プロパンまたは炭素原子数4までのフルオロカーボンから選ばれる1種またはそれ以上の溶媒である請求項1記載の方法。

【請求項12】 高圧溶媒が二酸化炭素である請求項11記載の方法。

【請求項13】 ラテックスが5~30重量%の重合体の固形分を有する請求項4記載の方法。

【請求項14】 精製および凝固処理が12,000ポンド/平方インチまでの処理圧力および10~200℃の温度を制御する工程を含む請求項6記載の方法。

【請求項15】 重合体材料がラテックスであり、精製がラテックスを凝固させることなく達成される請求項1記載の方法。

【請求項16】 重合体材料を液化ガスまたは超臨界流体から選ばれる高圧溶媒で処理して凝固粒子を形成する工程と、更にその粒子を高圧溶媒で処理する工程とからなるラテックスまたは凝固ラテックスから選ばれる重合体材料を精製する方法。

【請求項17】 超臨界流体が二酸化炭素または亜酸化

窒素から選ばれる請求項15記載の方法。

【請求項18】 重合体材料がメタクリレート/ブタジエン/スチレン(MBS)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、アクリレートとメタクリレートとの共重合体または酢酸ビニル重合体から選ばれる請求項1または15のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 重合体材料がMMA 5~50%、ブタジエン35~90%またはスチレン5~15%の範囲内のMBSである請求項1または15記載の方法。

【請求項20】 高圧溶媒がエチレン、エタン、プロパン、プロピレンまたは炭素原子数4までのフッ化炭素および高圧溶媒と混合された低級アルカン酸から選ばれる請求項1または7に記載の方法。

【請求項21】 前記のさらにつけ加えた処理が粒子と高圧溶媒の追加の接触によって行われる請求項16記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高圧溶媒を使用した処理により、球状重合体粒子を形成するため凝固により、または凝固なしに、ラテックスからの低分子量不純物の除去による、凝固ラテックスを含む、ラテックスの精製に関する。また、予め凝固した固形重合体粒子は高圧溶媒による処理によってさらに精製できる。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】 固形重合体粒子は当技術において知られているいくつかの技術によって重合体ラテックスから単離できる。たとえば、噴霧乾燥または凝固が使用できる。しかしながら、噴霧乾燥はラテックスの液体成分を蒸発させるために多量のエネルギーを必要とする。重合体ラテックスをかたまりにするために塩または酸を使用する凝固法は、噴霧乾燥の高いエネルギーコストを避ける。しかしながら、塩または酸の使用による凝固は、凝固生成物から残留液を除去するために追加の乾燥工程を必要とする。どちらの方法も生成粒子の寸法、形状およびかさ密度を完全に十分に制御する方法ではない。また、噴霧乾燥または凝固により生成する重合体粒子は、未反応単量体、単量体の不純物、溶媒、オリゴマー、連鎖移動剤、触媒などのような不純物を含む。不純物は望ましくない味と臭いを付与し、生成した重合体粒子が食品、医薬品、化粧品などの包装に使用されるとき有害になりうるから、これらの不純物の量を最小にすることは重要である。化学的処理、熱的揮発分除去および真空抽出のようなさまざまな方法が、重合体材料を含む、しばしばエマルジョンまたはサスペンションと称せられる、ラテックスおよび重合体材料から低分子量不純物を除去するために使用されてきた。

【0003】 しかしながら、これらの方法は、許容しうる低濃度にラテックスまたは重合体材料の低分子量不純物を必ずしも減少させることはない。その上、これらの

方法は重合体の物理的性質を低下させる。それゆえ、先行技術の方法の上述の不利な点を避けながら低分子量の不純物の濃度を実質的に減少させる必要性が、ラテックスおよび重合体粒子に対して存在する。また、その中に含まれる重合体粒子を凝固することなしにラテックス中の低分子量の不純物を減少させることに対する必要性も存在する。さらに、球状の形と狭い粒度分布の凝固重合体粒子の製造の必要性が、前記凝固材料が一般にさらに自由流動性であり高いかさ密度を有するために、存在する。したがって、凝固によるか凝固なしに、ラテックスおよび重合体粒子中の低分子量不純物の濃度を低下させ、またラテックスからの精製球状粒子の調製を容易にする方法により、この技術分野における先になえられなかったニーズを満たすであろうことが期待される。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、液化ガスまたは超臨界ガスからなる溶媒を使用してラテックスを処理することによるラテックスまたは凝固ラテックスの精製に向けられる。その結果生じる重合体粒子を含むラテックスまたは凝固ラテックスは、残留低分子化合物 (residual mer)、希釈剤、溶剤、水由来不純物などのような低分子量不純物が実質的にない。その上、本発明がラテックスの凝固を促進するために使用されるとき、生成する粒子は実質的に球状の形をしており、狭い粒度分布のものである。

【0005】本発明によって、不純物は高分子ラテックスまたは凝固ラテックスから、液化ガスまたは超臨界ガスから選ばれる高压溶媒を使用してラテックスを処理することによって除去される。適切なガスとしては二酸化炭素、亜酸化窒素、エタン、エチレン、プロピレン、プロパン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロメタンなどのようなフルオロカーボンが挙げられる。高压溶媒はまた、実質的に均一な粒度分布および球状の形を持つ粒子にラテックスを凝固させるように選ぶことができる。追加の成分を、ラテックスの凝固速度を制御し、そのように生成された粒子からの不純物の除去を促進するために、高压溶媒と混合することができる。

【0006】本発明は、ラテックスを粒子に凝固させるために高压溶媒を使用して重合体ラテックスを処理することによって行うことができ、その粒子は粒子中の実質的にすべての不純物の濃度を減少させるためにさらに高压溶媒で処理することができる。さらに、本発明は高压凝固溶媒の浴中へラテックスの小滴を分散し、同時に不純物を除去しながら実質的に均一な粒度分布の凝固した球状粒子を形成することによって行うことができる。代替として、ラテックスを凝固させることなく有機不純物を除去するためにラテックスを処理することができる。その結果として生じた精製ラテックスはその後精製した形で直接使用することができるし、あるいは従来の方法

によって凝固または乾燥することができる。

【0007】本発明を次の記述および非限定的実施態様を参照して詳細に記述する。

【0008】本発明によって、重合体の水性ラテックスを十分な時間高压溶媒と接触させ、実質的に均一な粒度分布の球状重合体粒子を形成させ、その粒子から低分子量の不純物が除去される。高压溶媒とは液化ガスまたは超臨界流体を意味する。本発明に使用できる高压溶媒は環境状態では気体として存在するが、温度200℃以下、圧力12,000ポンド/平方インチ ("psi") 以下で0.1 g/立方センチメートル ("g/cc") 以上の密度に圧縮できる。好ましくは、本発明に使用される流体は、圧力5000psi以下で0.1 g/cc以上の密度に圧縮できる気体である。典型的に、0℃~100℃の臨界温度を持つ気体が使用できる。

【0009】本発明の方法はいくつかの方法で行われて、驚くべき減少した濃度の不純物を有する粒子を形成できる。以後 "組み合わせ凝固抽出 (integrated coagulation extraction)" と称する第一の実施態様において、高压溶媒をラテックスを粒子に凝固するために使用する。凝固粒子をその後更に高压溶媒を使用して処理して水性および非水性の両方の低分子量不純物を除去する。このアプローチによる特定のもう一つの実施態様において、ラテックスの小滴を高压溶媒中に噴霧して、ラテックスを狭い粒度分布の実質的に球状の粒子に凝固させることができる。多くの場合に、ラテックスはそれが凝固するとき十分に精製され、それ以上の精製は必要とされない。もう一つの別の実施態様において、ラテックス中に含まれる有機汚染物質は高压溶媒で除去されるが、高压溶媒はラテックスを凝固させることにならないように選ばれる。この実施態様において、ラテックスは凝固され、従来の方法によって乾燥される。もう一つの実施態様において、酸または塩によって促進された凝固のような従来の凝固方法によって得られた、約5%~約60重量%の吸蔵水を含む "ウェットケーキ" と記述されることもある。湿潤凝固重合体は、高压溶媒による処理によって精製できる。

【0010】本発明に使用するための高压溶媒の選択は、ラテックスを処理する目的の如何による。たとえば、その方法が不純物を除去するために高压溶媒を使用してさらに処理される粒子中のpHの変化に対してその安定性が敏感である重合体ラテックスを凝固するために使用される場合、またはその方法が球状粒子へラテックスを凝固させながら同時に不純物を抽出するために使用される場合には、高压溶媒はラテックスを酸性化するように選ばれる。前記高压溶媒としては好ましくは二酸化炭素および亜酸化窒素が挙げられる。しかしながら、たとえば酢酸、干酸などの低級アルカン酸のような周囲条件のもとで液体として存在する他の酸は、エチレン、エタン、プロピレン、プロパンなどのような非酸性化高压溶

媒と混合して使用されてラテックスを酸性化することができる高圧溶媒を形成する。

【0011】その方法が凝固をもたらすことなく重合体ラテックスから低分子量の不純物を抽出するために使用される場合は、高圧溶媒の選択はpHの変化に対するラテックスの安定性の感度の如何による。ラテックスがその安定性がpHの変化に鈍感であるものであるとき、その時はラテックスを広範囲の有機不純物に対する溶媒である高圧溶媒で処理することができる。これらの流体の例としてはエチレン、プロピレン、プロパン、二酸化炭素、
10 亜酸化窒素およびエタン、同様にクロロトリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、テトラフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのような炭素原子数1~4のフルオロカーボンを挙げる事ができる。同様に、その方法がラテックスの安定性がpHの低下に対して敏感であるラテックスから低分子量の不純物を抽出するために使用される場合は、ラテックスはラテックスを凝固させないが広範囲の有機不純物に対する溶媒である非酸性化高圧溶媒を使用して処理できる。これらの高
20 圧溶媒の例としてはエタン、プロパン、エチレン、プロピレン、上に記載したフルオロカーボンなどが挙げられる。

【0012】水、アセトン、低級アルコール、たとえばメタノール、プロパノール、ブタノールなどのようなさまざまな極性溶媒を、ラテックスからの不純物の抽出を改善するために高圧溶媒中に含ませることができる。極性溶媒は高圧溶媒の約0.1~約20重量%の量で使用
30 できる。好ましくは、極性溶媒は高圧溶媒の約0.5~約10重量%の量で使用する。

【0013】高圧溶媒はラテックスを処理するために広範囲の圧力および温度にわたり使用でき、驚くほど低レベルの不純物しか有しない粒子を提供する。高圧溶媒がラテックスを高圧溶媒の浴中へ噴霧することによる外にラテックスを精製するために使用される場合、使用される特定の温度と圧力はラテックスの粒子が凝集し始める条件の如何による。しかしながら、最小のラテックス粘度と不純物の最大の揮発性を達成するためには好ましくはできるだけ高いのが実用的である。選ばれた高圧溶媒の温度はまた抽出される特定の不純物および重合体の感熱性の如何によるが、おおまかに約10°~約200°
40 の範囲内に、さらに典型的に約20°~約100°の範囲に入る。

【0014】本発明に使用される高圧溶媒の圧力は、重合体が高圧溶媒に溶解しないように採用される温度に従って変化する。約500~12,000psiの範囲内の、好ましくは約500psi~5000psiの範囲内の高圧溶媒圧力が本発明の方法に使用される。

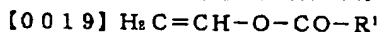
【0015】ラテックスまたは凝固ラテックスから不純物を抽出するために高圧溶媒に必要とされる時間は、所
50

望の不純物除去の程度およびラテックスの重合体材料に依存する。不純物の実質的な除去は普通は約1~約120分で達成できる。普通は、約5~約60分が不純物の実質的な減少を達成するために十分である。

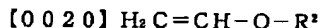
【0016】本発明の方法によって形成される粒子は、噴霧乾燥または塩促進凝固のような従来の方法によって製造された粒子に対してさらに引締まった多孔性構造および高密度を有する。本発明の方法によって製造される引き締まった多孔性構造の粒子は、その粒子を高い充填
10 密度が要求される応用を使用することを可能にする。

【0017】粒子の多少の融着が高圧溶媒中での噴霧凝固の間に生じうる。多少の融着は、後の使用、たとえばマトリックス材料中に使用されるとき、融着した粒子がその成分粒子中へ再分散できるという条件で許容される。しかしながら、一般に高圧溶媒の圧力、温度および組成は粒子の融着の程度を限定するために制御される。

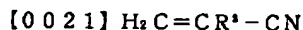
【0018】本発明の方法は、乳化重合や懸濁重合のような既知の方法によって得られるさまざまな重合体ラテックスを処理するために使用できる。処理できる重合体ラテックスとしてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、ブタジエン、ペンテン-1のような炭素原子数1~8の低級アルキレン、塩化ビニル、塩化ビ
20 ニリデンなどのようなハロ低級アルキレンの重合体および共重合体；アクリル酸およびメタクリル酸並びにアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどのような対応する低級アルキルエステル；次式



(式中、 R^1 は水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどのような $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル、($\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$)アルキル、またはフェニル、ナフチルなどのような($\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$)アリールである)のビニルエステル、たとえば辛酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなど；次式



(式中、 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキル、フェニル、ナフチルなどのようなアリール、エーテル結合を持ち、ハロ、カルボニルなどのような置換基を含みうる脂肪族基である)の単量体のビニルエーテルが挙げられる。単量体ビニルエーテルの例としてはビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルn-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、4-ブチルシクロヘキシルエーテル、ビニルp-クロロフェニルグリコールエーテルなどが挙げられる。重合体のラテックスの追加の例としては次式



(式中、 R^3 は水素または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基である)のオレフィン性不飽和モノニトリルからのものが挙げられる。前記オレフィン性不飽和モノニトリルの例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルア
50

リロニトリル、プロピル-アクリロニトリル (proprio-acrylonitrile) などが挙げられる。

【0022】本発明の方法は、不純物の濃度が減少した実質的に球状の粒子を与えるためにメタクリルレート、ブタジエンおよびスチレン単量体の共重合体 (MBS) のラテックスを処理するために特に有用である。本発明に使用するために特に適しているMBS重合体は、メタクリル酸メチル5~50%、ブタジエン35~90%、およびスチレン5~15%の比率のメタクリル酸エステル、ブタジエンおよびスチレン単量体を含む。さらに、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルなどのようなゴム状単量体がMBSのブタジエン成分に対して置換されたり、ブタジエン成分と組合せて使用される共重合体

が本発明の方法によって処理できる。さらに、ジビニルベンゼン、ジアクリル酸またはジメタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸アルキルなどのような架橋性またはグラフト結合性モノマーを存在または存在させないで、本発明の実用性および使用に実質的な影響なしに共重合体を調製できる。

【0023】当技術に精通している者は、上述の記述を使用して、その完全な範囲まで本発明を利用することができると信じられる。次の好ましい具体的な実施態様は、それゆえ単に説明だけのものとして、どの面でも開示を限定しないものとして解釈されるべきである。次の実施例において、別段の明示がない限り、すべての温度は℃で、すべての部と%は重量表示で表わされる。

【0024】

【実施例】実施例1は、ラテックス重合体が高压溶媒、二酸化炭素中で凝固させられる組み合わせ凝固抽出を説明する。凝固重合体粒子はその後さらに不純物を除去するために高压溶媒二酸化炭素でさらに処理される。実施例はバッチ型操作を示しているが、その工程を連続様式で行うこともできる。

【0025】一般的な操作手順

高压溶媒二酸化炭素を所望の温度と圧力、典型的に20~80℃、1100~2000psigに到達するまでオートクレーブに供給する。少量の水を供給ポンプの動き出す間じゅう供給導管中のラテックスの凝固を防ぐために、ラテックス供給ポンプとオートクレーブの間の供給導管に満たす。ラテックス (典型的に15~25%固形物に希釈された) を高压溶媒二酸化炭素の浴で満たされたオートクレーブ中に所望の時間ラテックス供給ポンプによって供給する。重合体ラテックスを高压ノズルの使用により凝固性高压溶媒中へ小滴の形で分散する。ラテックスの小滴が高压溶媒中へ分散されるにつれて、粒子は高压溶媒中に懸濁されながら凝固し、自由流動する、不純物濃度が減少した球状粒子を与える。もし凝固が高压溶媒中への流動速度に対して余りに迅速に生じるなら、凝固が入口導管内で生じる。しかしながら、凝固が余りゆっくりと生じるなら、ラテックスの小滴は圧力容

器の底に沈降し、非球状粒子に合体する。したがって、高压溶媒中へ供給されるラテックスの速度は、以下で議論されるおのおのの系の多くの変数に対して適当に調節される。

【0026】小滴の凝固の速度はまた高压溶媒を窒素、空気、ヘリウムなどのような気体で希釈することによって制御することができる。凝固の速度はまたラテックスを水で希釈することによって制御できる。高压溶媒浴中のラテックスの小滴の凝固の速度もまた高压溶媒の組成、温度および圧力の選択によって、同様に浴中へのラテックスの供給速度の制御によって制御できる。噴霧凝固をもたらすために必要とされる特定の圧力はないけれども、圧力はラテックスの重合体の流体中への溶解をもたらす程高くあってはならない。一般に、高压溶媒の圧力の増大は粒度を低下させる傾向があり、粒子の粒度分布が均一さが小さくなることをもたらす傾向がある。本発明の噴霧凝集工程に使用される操作条件としては、普通温度20~80℃、圧力1190~1900psi、および11オートクレーブ中への16.0~82.5g/分のラテックス供給速度が挙げられる。

【0027】11のオートクレーブにおいて、標準的に1~2分が50~100gの凝固粒子を発生させるのに十分である。この短い時間の終わりに、オートクレーブを換気して粒子を回収する。その後凝固粒子を更に不純物を減少させるために追加の高压溶媒二酸化炭素で処理することもできる。

【0028】次の実施例は本発明を説明する。しかしながら、本発明はこれらの具体的な実施例に限定されるものでなく、他の材料が明細書および特許請求の範囲に記述されるように置換できることを明確に理解すべきである。

【0029】非水性揮発物 (NAV) を動的熱脱着法を使用するヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって定量する。その方法は分析における同定および非同定揮発成分の合計を反映する全NAV数の測定を可能にする。標準に対する方法の直線性が試料の重量に関し1~1000ppm (w/w) と称する) であることが測定され、それは10ngの試料重量基準で平均の試料で0.1~100ppm (w/w) を反映する。

【0030】ガスクロマトグラフ装置をアセトン中のNAVの100ppm (w/w) 標準混合物によって検量する。内部標準はアセトン中の50ppm (w/w) 酢酸n-ブチルである。試料分析はアルミニウムの秤量ポートに5.0~15.0mgの試料を秤量することを含む。ポートをEnvirochemモデル785管調節器を使用して加熱および清浄化された石英管中に入れる。試料を含む管を、水素炎イオン化検出器を備え付けたヒューレット-パカード5790ガスクロマトグラフに接続したEnvirochem UNACONシリーズ810試料調整器の管室中に入れる。同様の能力の装置も使用できる。内部標準溶液をEn

virochem注入孔を経て注入する。管室が100℃のあらかじめセットした脱着温度に到達すると、プログラムが開始されて試料採取弁が作動させられ、試料の蒸気を分析カラム内へ流入させる。試料採取時間後、弁を閉じる。ピークの面積または高さを適当な積分方式を使用して求め、全NAV含量を合計し、重合体試料の重量をppmで報告する。

【0031】実施例1 MBSラテックスの精製

水中に乳化剤オレイン酸カリウムで安定化された、3段階、ゴム状段階-架橋、ブタジエンスチレン/スチレン/メタクリレート-アクリレート重合体を含むラテックスの試料を同容積の水で希釈してポリマーを約18.5重量%含むラテックスを製造した。希釈したラテックスを1/32インチの内径を持つ管を通してプランジャー型ポンプにより25.3g/分の速度でステンレス鋼製高圧オートクレーブに供給した。このオートクレーブは11の容積を有し、圧力1127psi、温度33.7℃で高圧溶媒、超臨界二酸化炭素流体が詰められていた。合計202gのラテックスを容器にポンプで注入した後、ラテックス供給ポンプを止めラテックス入口導管の弁を閉めた。容器に供給したラテックスを高圧溶媒と接触させながら1000回転/分の速度で羽根車で攪拌し、高圧溶媒、超臨界二酸化炭素との接触によって生成される凝固粒子の塊状化を防いだ。

【0032】MBSラテックスの凝固に続いて、オートクレーブの底の出口の穴を開き凝固中にラテックスから*

*脱離する水を凝固した材料から排水させた。凝固中に作られた固形粒子はオートクレーブの出口穴の近くに置かれた金属ふるい網によって容器中に残した。水が压力容器からもはや排出しなくなってから、容器の底の出口穴を閉じ、压力容器に通じる流体入口導管の穴を開き、新鮮な高圧溶媒、二酸化炭素を压力容器中に再循環させて先に凝固した粒子からの不純物を更に抽出した。

【0033】新しい高圧溶媒二酸化炭素の供給速度は5

4g/分であり、流体の供給時間は30分であった。この期間の終わりに、二酸化炭素入口導管を閉じ容器を減圧した。压力容器から回収した重合体粒子は実質的に球状の形であり、自由流動し、非集合性であり、きわめて低い濃度の不純物を有するだけであった。粒子の動的ヘッドスペースガスクロマトグラフィー分析は粒子が非水性揮発物(NAV)をわずか13ppm含むだけであることを示した。

【0034】実施例2~8 ラテックスの精製と凝固

オートクレーブの脱水および高圧溶媒二酸化炭素の再循環工程を実施しなかったことを除いて実施例1の手順を続け、精製凝固重合体粒子のウェットケーキを生じ、続いて従来の方法により洗浄および乾燥を行った。

【0035】表1のデータは平均粒度および粒度分布に対する操作条件の影響を示す。これらの実施例の高圧オリフィスの直径は1/32インチであった。

【0036】

【表1】

| | 試料番号 | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 温度 (℃) | 25.0 | 60.5 | 23.9 | 28.6 | 26.2 | 26.0 | 60.0 |
| 圧力 (psig) | 1190 | 1841 | 1200 | 1210 | 1900 | 1200 | 1830 |
| 攪拌速度 (回転/分) | 540 | 1150 | 1150 | 540 | 540 | 540 | 540 |
| エマルジョン流量 (g/分) | 16.5 | 18.5 | 17.0 | 19.1 | 16.9 | 22.0 | 16.0 |
| 平均粒度 (ミクロン) | 300.0 | 165.8 | 427.4 | 281.9 | 290.0 | 214.1 | 269.7 |
| 粒度分布: | | | | | | | |
| 500ミクロン以上% | 18.4 | 0.3 | 39.4 | 9.6 | 18.2 | 0.7 | 20.0 |
| 75～500ミクロン% | 81.0 | 91.8 | 60.4 | 90.0 | 80.0 | 98.7 | 75.7 |
| 75ミクロン以下% | 0.6 | 7.9 | 0.2 | 0.2 | 1.8 | 0.6 | 4.3 |

【0037】実施例9~10 粒度に対するオリフィスの直径の影響

実施例9~10は压力容器にラテックスを供給するために使用した管のオリフィスの直径の影響について説明する。実施例9~10はラテックスを压力容器に供給する管が実施例2~8(表1)で使用した直径1/32イン

チでなくて1/16インチの内径であったことを除いて実施例2~8の手順に従って行った。その結果生じた粒度分布も表2に示す。

【0038】

【表2】

| | 試料番号 | |
|----------------|-------|-------|
| | 9 | 10 |
| 温度 (°C) | 25.0 | 25.0 |
| 圧力 (psig) | 1200 | 1210 |
| 攪拌速度 (回転/分) | 540 | 540 |
| エマルジョン流量 (g/分) | 19.0 | 82.5 |
| オリフィスの直径 (インチ) | 1/16 | 1/16 |
| 重量平均粒度 (ミクロン) | 971.9 | 721.1 |
| 粒度分布: | | |
| 500ミクロン以上% | 57.3 | 57.3 |
| 75~500ミクロン% | 40.7 | 43.7 |
| 75ミクロン以下% | 2.0 | 2.3 |

【0039】実施例11~25 凝固ラテックスの精製 * 3重量%水分と1136ppmの濃度の非水揮発性汚染物
 実施例11~25はMBS共重合体のウェットケーキの質を含んでいた。ウェットケーキから不純物を除去する
 不純物の濃度の減少に対する操作条件の変化の影響を説明するために使用した操作条件、および精製処理結果を表3に
 明する。従って、ブタジエンスチレンゴムの芯をアク示す。
 リル系およびスチレンの外郭で軽く架橋したMBS樹脂 20. 【0040】
 を含むラテックスを従来のHCl促進凝固によりウェット [表3]
 トケーキに転換した。そのウェットケーキはおおよそ3*

| 実施例 | 温度 ¹⁾ | CO ₂ 圧力 ²⁾ | 時間 ³⁾ | CO ₂ 流量 ⁴⁾ | 試料の量 ⁵⁾ | 最終H ₂ O濃度 ⁶⁾ | NAV ⁷⁾ |
|-----|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------|
| 11 | 80 | 2000 | 0.25 | 11.5 | 27.3 | 18.6 | 574 |
| 12 | 80 | 2000 | 0.75 | 14.7 | 10.2 | 0.1 | 51 |
| 13 | 40.2 | 2004 | 1.0 | 8.6 | 25.8 | 28.4 | 110 |
| 14 | 70 | 2000 | 1.0 | 14.0 | 27.4 | 17.2 | 54 |
| 15 | 60 | 2000 | 1.0 | 14.5 | 13.6 | 0.5 | 47 |
| 16 | 60 | 2000 | 1.0 | 14.5 | 13.6 | 0.4 | 17 |
| 17 | 60 | 2000 | 1.0 | 14.8 | 13.6 | 0.7 | 101 |
| 18 | 80 | 2000 | 1.0 | 15.1 | 13.6 | 0.5 | 26 |
| 19 | 80 | 2000 | 1.5 | 13.4 | 27.2 | 0.0 | 24 |
| 20 | 70.0 | 2000 | 1.5 | 13.5 | 27.2 | 5.7 | 38 |
| 21 | 41.8 | 2013 | 1.9 | 13.8 | 30.2 | 15.9 | 10 |
| 22 | 41.5 | 2005 | 2.0 | 3.6 | 25.2 | 19.4 | 36 |
| 23 | 45.0 | 2005 | 2.0 | 3.7 | 30.1 | 22.0 | 8 |
| 24 | 48.8 | 2000 | 2.0 | 3.9 | 30.3 | 18.8 | 143 |
| 25 | 42.4 | 2008 | 2.0 | 5.1 | 30.1 | 20.9 | 22 |

- 註 1) °C
 2) ポンド/平方インチ
 3) 時間
 4) g/分
 5) g
 6) 重量%
 7) 非水揮発性不純物、ppm

【0041】実施例26 凝固なしのラテックスの精製 不純物を抽出するためにラテックスを酸性化する流体を
 発明の追加の実施例において、ラテックスを凝固せずに50. 使用した。この実施例中で、高圧溶媒二酸化炭素を、特

13

に温度および圧力の超臨界範囲の中の圧力のもとで流体二酸化炭素に対し良好な応答が見られなかった、pH 2まで低下した酸性の環境を含む、いろいろなpH値にわたりラテックスの安定性を生じるセッケンで安定化されたラテックスを処理するために使用した。この実施例を以下に記述する。

【0042】全アクリルのラテックス、2段階 88B A/12 MMA コア/シェル重合体（重合体を1.0重量%固形物乳化剤硫酸ラウリルナトリウムで安定化した）にメタクリル酸メチル単量体およびアクリル酸ブチル単量体をそれぞれ単量体の最終ラテックス濃度で1重量%になるのに十分な含量を添加しながら混合した。その結果生じた混合物合計50gをオートクレーブ（先の実施例で記述した）に入れ、オートクレーブを高圧溶媒、二酸化炭素により2000psigに加圧した。容器の温度を40℃に維持し、高圧溶媒二酸化炭素を10.0g/分の速度で容器を通過させた。0.5時間後、二酸化炭素の入口の導管を閉じ、容器を減圧した。容器中の非凝固ラテックスを容器から取り出し、気液クロマトグ

14

ラフィーによって分析した。メタクリル酸メチル単量体の濃度が100ppm以下に減下し、アクリル酸ブチル単量体の濃度がおよそ200ppmに減少したことがわかった。

【0043】本発明の方法により製造された重合体粒子とラテックスは不純物の濃度が実質的に減少した。重合体粒子は製品を生成するために直接使用可能である。代わりに、重合体粒子を粒子中の不純物の濃度をさらに低下させるために噴霧乾燥、フラッシュ乾燥、流動床乾燥などの様な従来の揮発分除去技術によりさらに処理できる。本発明の方法により製造した粒子は圧縮成形、押出成形、などの様なよく知られた方法による様々な製品を供給するのに容易に使用できる。その様な製品としては、たとえば、飲料容器、自動車部分、ビニール羽目板、包装用品などが挙げられる。

【0044】本発明を記述し、非常に詳細に例示したが、代わりの実施態様、変更および改良が本発明の精神および範囲から離れることなく明らかになるべきである。